



(19) **RU** ⁽¹¹⁾ **2 207 189** ⁽¹³⁾ **C2**
(51) МПК⁷ **B 01 J 27/16, 37/04, C 08 G**
65/10, C 07 C 41/02

РОССИЙСКОЕ АГЕНТСТВО
ПО ПАТЕНТАМ И ТОВАРНЫМ ЗНАКАМ

(12) **ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ**

(21), (22) Заявка: 98114496/04, 15.07.1998
(24) Дата начала действия патента: 15.07.1998
(30) Приоритет: 16.07.1997 DE 19730467.2
(43) Дата публикации заявки: 27.03.2000
(46) Дата публикации: 27.06.2003
(56) Ссылки: JP 4145123 A1, 19.05.1992. RU 98115282/04, 17.01.1997. US 5627122 A1, 06.05.1997. US 5158922 A1, 27.10.1992.
(98) Адрес для переписки:
103064, Москва, ул. Казакова, 16, НИИР
Канцелярия "Патентные поверенные Квашнин,
Сапельников и партнеры", пат.пов. Квашнину
В.П., рег.№ 0004

(71) Заявитель:
БАЙЕР АКЦИЕНГЕЗЕЛЛШАФТ (DE)
(72) Изобретатель: ХОФМАНН Йорг (DE),
ГУПТА Прамод (DE), ПИЛАРТЦИК Харальд
(DE), ООМС Питер (DE), ШЭФЕР Вальтер (DE)
(73) Патентообладатель:
БАЙЕР АКЦИЕНГЕЗЕЛЛШАФТ (DE)
(74) Патентный поверенный:
Квашнин Валерий Павлович

(54) **КАТАЛИЗАТОР НА ОСНОВЕ ЦИНК/МЕТАЛЛ-ГЕКСАЦИАНОКОБАЛЬТА ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ПОЛИЭФИРПОЛИОЛОВ И СПОСОБ ЕГО ИЗГОТОВЛЕНИЯ**

(57)
Изобретение относится к области производства катализаторов для получения полиэфирполиолов. Предложен катализатор для получения полиэфирполиолов, имеющий состав

$Zn_{3-v}M_v[Co(CN)_6]_2 \cdot w(H_2O) \cdot (x(L) \cdot y[Zn(X)_n] \cdot z[M(Y)_m])$,

где M, X, Y, L, v, w, x, y, z, m, n бвт. n имеют значения, указанные в п. 1 формулы изобретения. Предложен способ изготовления катализатора для получения

полиэфирполиолов. Способ осуществляют посредством взаимодействия 1-90%-ного (мас.) водного раствора цинковой соли формулы $Zn(X)_n$ и соли металла формулы $M(Y)_m$ с 0,5-50%-ным (мас.) водным раствором цианидной соли кобальта (III) формулы $M'_3[Co(CN)_6]_r$, где r = 1 или 2 и M - щелочной металл, в присутствии органического комплексного лиганда L. Технический результат: использование катализатора позволяет сократить время индукции. 2 с.п. ф-лы.



RUSSIAN AGENCY
FOR PATENTS AND TRADEMARKS

(19) **RU** ⁽¹¹⁾ **2 207 189** ⁽¹³⁾ **C2**
(51) Int. Cl.⁷ **B 01 J 27/16, 37/04, C 08 G**
65/10, C 07 C 41/02

(12) **ABSTRACT OF INVENTION**

(21), (22) Application: 98114496/04, 15.07.1998
(24) Effective date for property rights: 15.07.1998
(30) Priority: 16.07.1997 DE 19730467.2
(43) Application published: 27.03.2000
(46) Date of publication: 27.06.2003
(98) Mail address:
103064, Moskva, ul. Kazakova, 16, NIIR
Kantsel'jarija "Patentnye poverennye
Kvashnin, Sapel'nikov i partnery", pat.pov.
Kvashninu V.P., reg.Nº 0004

(71) Applicant:
BAJER AKTsiENGEZELL'ShAFT (DE)
(72) Inventor: KhOFMANN Jorg (DE),
GUPTA Pramod (DE), PILARTTsiK Kharal'd
(DE), OOMS Piter (DE), ShEhFER Val'ter (DE)
(73) Proprietor:
BAJER AKTsiENGEZELL'ShAFT (DE)
(74) Representative:
Kvashnin Valerij Pavlovich

(54) ZINC/METAL/COBALT HEXACYANIDE-BASED CATALYST FOR SYNTHESIS OF POLYETHER-POLYOLS
AND A METHOD FOR PREPARATION THEREOF

(57) Abstract:
FIELD: organic synthesis catalysts.
SUBSTANCE: invention provides
polyether-polyol synthesis catalyst having
following composition:
 $Zn_{3-v}M_v[Co(CN)_6]_2 \cdot w(H_2O) \cdot x(L) \cdot y[Zn(X)_n \cdot [M(Y)_m]$, wherein all symbols are defined in claim

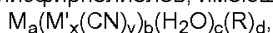
1. Catalyst is prepared by bringing into
reaction 1-90% aqueous solution of zinc salt
 $Zn(X)_n$ and salt $M(Y)_m$ with 0.5-50% aqueous
solution of cobalt(III) salt having formula
 $M_3[Co(CN)_6]_r$, where $r=1$ or 2 and M is
alkali metal, in presence of organic complex
ligand L . EFFECT: shortened induction time.
2 cl, 6 ex

RU 2 207 189 C2

RU 2 207 189 C2

Настоящее изобретение относится к технологии получения полиэфирполиолов (простых эфиров полиолов), в частности к катализатору на основе цинк/металл-гексацианокобальтата для получения полиэфирполиолов и к способу его изготовления.

Известен катализатор для получения полиэфирполиолов, имеющий состав



где M - Zn(II), Fe(II), Fe(III), Co(II), Ni(II), Al(III), Sr(II), Mn(II), Cr(III), Cu(II), Sn(II), Pb(II), Mo(IV), W(VI) или W(IV);

M' - Fe(II), Fe(III), Co(II), Co(IV), Cr(II), Cr(III), Mn(II), Mn(IV), V(IV) или V(V);

R - трет-бутанол;

a, b, x и y независимо друг от друга - положительное число, зависящее от валентности и координационного числа металлов;

c и d независимо друг от друга - положительное число, зависящее от координационного числа металлов.

(см. JP 4145123 A, 1992).

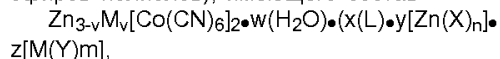
Известный катализатор получают, подвергая водные растворы солей металлов взаимодействию в присутствии трет-бутанола с последующим отделением полученного катализатора известным образом, т.е. фильтрацией и промывкой.

Недостаток известного катализатора состоит в том, что существенное для времени цикла получения полиэфирполиола время индукции при реакции полиприсоединения алкиленоксидов к соответствующим соединениям-инициаторам не вполне удовлетворительно.

Задачей настоящего изобретения является создание катализатора на основе цинк/металл-гексацианокобальтата для получения полиэфирполиолов (простых эфиров полиолов), обеспечивающего уменьшение времени индукции при полиприсоединении алкиленоксидов к соответствующим соединениям-инициаторам и тем самым улучшение экономичности процесса в результате сокращения времени цикла получения полиэфирполиолов. Кроме того, задача настоящего изобретения состоит в достижении максимально узкого молекулярно-массового распределения получаемых полиэфирполиолов.

Максимально узкое молекулярно-массовое распределение полиолов весьма важно для переработки в высококачественные полиуретаны (например, эластомеры).

Поставленная задача решается катализатором согласно настоящему изобретению на основе цинк/металл-гексацианокобальтата для получения полиэфирполиолов (простых эфиров полиолов), имеющего состав



где M - двухвалентный металл, выбранный из группы кадмий(II), ртуть(II), палладий(II), платина(II), ванадий(II), магний(II), кальций(II) и барий(II);

X и Y - галогенид, в частности хлор или бром;

L - органический комплексный лиганд, выбранный из группы спирты, кетоны или простые эфиры;

v = 0,01÷2,99;

w = 0,1÷10;

x = 0,01÷10;

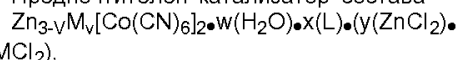
y = 0,001÷3,0,

z = 0,001-3,0 и

m и n = 2.

- В качестве лигандов L с (простыми) эфирными соединениями пригодны, в частности, такие соединения, которые способны к образованию хелатов с металлами. Например, в качестве лигандов могут рассматриваться метанол, этанол, пропанол, изопропанол, бутанол, гексанол, октанол, трет-бутанол, ацетон, метилэтилкетон, 3-пентанон, 2-пентанон, 2-гексанон, 2,4-пентандион, 2,5-гександион, 2,4-гександион, м-диоксан, п-диоксан, триоксиметилен, паральдегид, диэтиловый эфир, 1-этоксипентан, бис((-хлорэтил)эфир, бис((-этоксипентил)эфир, дибутиловый эфир, этилпропиловый эфир, бис((-метоксиэтил)эфир, диметоксиэтан (глим), диэтиленгликольдиметиловый эфир (диглим), триэтиленгликольдиметиловый эфир, диметоксиметан, метилпропиловый эфир, полиалкиленоксидполиолы.

Предпочтителен катализатор состава



где v = 0,01÷2,99;

w = 0,1÷10;

x = 0,01÷10 и

y и z = 0,001÷3,0.

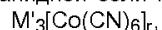
Особенно предпочтителен катализатор состава



(x(трет-бутанол)·y(ZnCl₂)·z(CdCl₂), с

вышеуказанными значениями для v, w, x, y и z.

Дальнейшим объектом настоящего изобретения является способ получения катализатора согласно изобретению на основе цинк/металл-гексацианокобальтата путем взаимодействия водных растворов солей металлов в присутствии органического комплексного лиганда с последующим отделением полученного катализатора, состоящий в том, что 1-90%-ный (мас.) водный раствор цинковой соли формулы $Zn(X)_n$ и соли металла формулы $M(Y)_m$ подвергают взаимодействию с 0,5-50%-ным (мас.) водным раствором цианидной соли кобальта(III) формулы



где r = 1 или 2 и

M' = щелочной металл,

в присутствии органического комплексного лиганда L, причем соли $Zn(X)_n$, $M(Y)_m$ и цианидную соль кобальта(III) используют в таких количествах, что молярное соотношение цинка и металла M к кобальту составляет от 2:1 до 10:1, комплексный лиганд L используют в таких количествах, что молярное соотношение цинка и металла M к L составляет от 1:100 до 100:1 и молярное соотношение цинковой соли $Zn(X)_n$ и соли металла $M(Y)_m$ лежит в пределах от 500:1 до 1:500.

В качестве щелочного металла M' могут рассматриваться, в частности, натрий, калий и литий, особенно предпочтителен калий.

Значение X, Y и L в вышеприведенных формулах уже было описано выше.

Предпочтительно используют 5-70%-ный (мас.) раствор солей цинка ($Zn(X)_n$) и

металла ($M(Y)_m$). Водный раствор цианидных солей кобальта(III) предпочтительно используют в концентрации от 1 до 30 мас. %.

Молярное соотношение цинка и металла к кобальту составляет предпочтительно от 2,25:1 до 8:1. Комплексный лиганд L предпочтительно используют в молярных количествах от 1: 50 до 50:1 в пересчете на цинк и металл M. Молярное соотношение цинковой соли и соли металла предпочтительно лежит в пределах от 300:1 до 1:300.

В качестве цинковой соли $Zn(X)_n$ предпочтительно используют хлорид цинка, бромид цинка, иодид цинка, ацетат цинка, ацетилацетонат цинка, карбонатгидроксид цинка, фторид цинка, нитрат цинка, сульфат цинка, бензоат цинка, карбонат цинка, цитрат цинка, формиат цинка, тиоцианат цинка. Особенно предпочтительны, хлорид цинка и бромид цинка. Могут использоваться также смеси различных солей цинка.

В качестве соли металла $M(Y)_m$ предпочтительно используют хлорид кадмия, хлорид ртути, хлорид палладия, хлорид платины, хлорид ванадия, хлорид кальция, хлорид бария, бромид кадмия или хлорид магния. Особенно предпочтительны галогениды металлов, в частности хлориды и бромиды. Могут использоваться также смеси различных солей металлов. В качестве цианидных солей кобальта(III) формулы $M'_3[Co(CN)_6]$ предпочтительно используют гексацианокобальтат(III) лития, гексацианокобальтат(III) натрия, гексацианокобальтат(III) калия и гексацианокобальтат(III) кальция. Особенно предпочтителен гексацианокобальтат(III) калия.

Могут использоваться смеси различных цианидных солей кобальта(III).

В качестве комплексных лигандов L используют названные выше, т.е. спирты, кетоны и простые эфиры. Лиганды могут использоваться отдельно или в комбинации.

Предлагаемый согласно изобретению катализатор получают путем смешения обоих водных растворов вышеназванных солей металлов при 10-80°C, предпочтительно при 20-60°C. При этом водный раствор вышеназванных цинковых солей $Zn(X)_n$ и солей металла $M(Y)_m$ прибавляют к водному раствору цианидных солей кобальта(III). Принципиально возможно также прибавлять водный раствор цианидных солей кобальта(III) к водному раствору цинковых солей и солей металла.

Для способа согласно изобретению оказалось особенно благоприятным интенсивное смешение друг с другом обоих названных водных растворов. Далее желательно пропускать водный раствор цианидной соли кобальта(III) перед его смешением с комбинированным водным раствором цинковой и металлической солей через ионообменную колонку с кислым ионообменником (H-форма).

После смешения обоих водных растворов смешанный

цинк/металл-гексацианокобальтатный катализатор выпадает в осадок. Выпавший в осадок катализатор обрабатывают затем одним или несколькими из названных комплексных лигандов L.

Можно также добавлять органические лиганды L к водным растворам вышеназванных солей металлов или органические лиганды добавлять к суспензии, полученной после смешения водных растворов солей металлов.

Для повышения активности катализатора согласно изобретению целесообразно еще раз обработать полученный, например, путем фильтрации или центрифугирования, катализатор водой или вышеназванными органическими лигандами, при необходимости в присутствии воды. Таким образом из катализатора согласно изобретению могут быть удалены, например, растворимые в воде побочные продукты, такие как хлорид калия, оказывающие отрицательное влияние на реакцию полиприсоединения.

Обработанный водой и/или соответствующими органическими лигандами катализатор затем сушат, при необходимости после пульверизации, при температурах от 20 до 100°C и при давлениях от 0,1 мбар до нормального (1013 мбар).

Предлагаемый согласно настоящему изобретению

цинк/металл-гексацианокобальтат-катализатор служит для получения полиэфирполиолов путем полиприсоединения алкиленоксидов к содержащим активные атомы водорода соединениям-инициаторам. В качестве алкиленоксидов предпочтительно используют этиленоксид, пропиленоксид, бутиленоксид, а также их смеси. Синтез полиэфирных цепей путем алкоксидирования может проводиться, например, с одним эпоксидом или же статистически или блочно с 2 или 3 различными мономерными эпоксидами. Подробнее об этом см. "Ullmanns Encyclopädie der industriellen Chemie", англоязычное издание, 1992, том A21, стр. 670-671.

В качестве исходных соединений, содержащих активные атомы водорода, используют соединения с молекулярными массами от 18 до 2000 и с 1-8 гидроксильными группами, например этиленгликоль, диэтилгликоль, 1,2-пропиленгликоль, 1,4-бутандиол, гексаметиленгликоль, бисфенол А, триметилолпропан, глицерин, пентаэритрит, сорбит, тростниковый сахар, деструктурированный крахмал и воду.

Целесообразно использовать такие содержащие активные атомы водорода соединения-инициаторы, которые были получены, например, путем обычного щелочного катализа из вышеназванных низкомолекулярных инициаторов и которые представляют собой олигомерные продукты алкоксидирования с молекулярными массами от 200 до 2000.

Полиприсоединение к содержащим активные атомы водорода соединениям-инициаторам, катализируемое предлагаемым согласно настоящему изобретению катализатором, происходит при 20-200°C, предпочтительно при 40-180°C, особенно предпочтительно при 50-150°C. Реакция может проводиться при нормальном давлении или при давлениях 0-20 бар (абсолютное). Полиприсоединение может проводиться в массе или в инертном органическом растворителе, таком как толуол

и/или тетрагидрофуран. Количество растворителя составляет обычно 10-30 мас.%, в пересчете на количество подлежащего получению полиэфирполиола.

Концентрация катализатора выбирается таким образом, чтобы при данных условиях реакции обеспечивалась возможность хорошего управления реакцией полиприсоединения. Концентрация катализатора, как правило, находится в пределах 0,0005-1 мас.%, предпочтительно в пределах 0,001-0,1 мас.%, в пересчете на количество подлежащего получению полиэфирполиола.

Времена реакции полиприсоединения находятся в пределах от нескольких минут до нескольких дней, предпочтительно они составляют несколько часов.

Молекулярные массы полиэфирполиолов, полученных с помощью катализатора согласно изобретению, составляют 500-100000 г/моль, предпочтительно 1000-50000 г/моль, особенно предпочтительно 2000-20000 г/моль.

Полиприсоединение может проводиться непрерывным, периодическим или полунепрерывным способом.

С помощью предлагаемого согласно настоящему изобретению катализатора индукционный период сокращается приблизительно на 30% в сравнении с известным катализатором.

Молекулярно-массовое распределение M_w/M_n полиэфирполиолов, полученных с помощью катализатора, согласно изобретению составляет приблизительно от 1,01 до 1,07 и тем самым является заметно более узким, чем молекулярно-массовое распределение полиэфирполиолов, полученных с известным катализатором (см. примеры).

Примеры

Приготовление катализатора

Сравнительный пример 1

Получение

цинк-гексацианокобальтат(III)-ОМС-катализатор с трет-бутанолом в качестве органического комплексного лиганда (катализатор А, синтез согласно JP 4145123).

Раствор 10 г (73,3 ммоль) хлорида цинка в 15 мл дистиллированной воды прибавляют при сильном перемешивании к раствору 4 г (12 ммоль) гексацианокобальтата калия в 75 мл дистиллированной воды. Непосредственно после этого к образовавшейся суспензии медленно добавляют смесь из 50 мл трет-бутанола и 50 мл дистиллированной воды и затем перемешивают в течение 10 мин. Твердое вещество отфильтровывают, затем в течение 10 мин перемешивают со 125 мл смеси из трет-бутанола и дистиллированной воды (70/30; об./об.) и снова фильтруют. В заключение еще раз в течение 10 мин промывают в 125 мл трет-бутанола. После фильтрации катализатор сушат при 50°C и нормальном давлении до постоянства веса.

Выход высушенного порошкообразного катализатора: 3,08 г.

Элементарный анализ: кобальт = 13,6%; цинк = 27,35%.

Пример 1

Получение

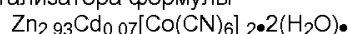
цинк/кадмий-гексацианокобальтат(III)-катализатор с трет-бутанолом в качестве

органического комплексного лиганда и 0,9% кадмия (катализатор Б).

К раствору 4 г (12 ммоль) гексацианокобальтата калия в 75 мл дистиллированной воды прибавляют при сильном перемешивании раствор 9 г (66 ммоль) хлорида цинка и 1,34 г (7,3 ммоль) хлорида кадмия в 15 мл дистиллированной воды. Сразу после этого к образовавшейся суспензии медленно добавляют смесь из 50 мл трет-бутанола и 50 мл дистиллированной воды и затем перемешивают в течение 10 мин.

Твердое вещество отфильтровывают, затем в течение 10 мин перемешивают со 125 мл смеси из трет-бутанола и дистиллированной воды (70/30; об./об.) и снова фильтруют. В заключение еще раз в течение 10 мин промывают в 125 мл трет-бутанола. После фильтрации катализатор сушат при 50°C и нормальном давлении до постоянного веса.

Выход высушенного порошкообразного катализатора формулы



1(трет-бутанол) · 0,58[ZnCl₂] · 0,01[CdCl₂] : 2,83 г

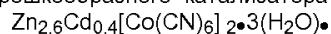
Элементарный анализ: кобальт = 11,8%; цинк = 22,9%; кадмий = 0,9%.

Пример 2

Получение

цинк/кадмий-гексацианокобальтат(III)-катализатор с трет-бутанолом в качестве органического комплексного лиганда и 7,1% кадмия (катализатор В).

Как в примере 1, но с добавлением раствора 7 г (51,3 ммоль) хлорида цинка и 4,0 г (22 ммоль) хлорида кадмия в 15 мл дистиллированной воды. Выход высушенного порошкообразного катализатора формулы



2(трет-бутанол) · 0,2[ZnCl₂] · 0,05[CdCl₂] : 3,32 г

Элементарный анализ: кобальт = 16,5%; цинк = 25,2%; кадмий = 7,1%.

Все остальные катализаторы,

подпадающие под вышеприведенную формулу, получают аналогичным примерам 2 и 3 образом.

Получение полиэфирполиолов

Общая методика:

В реактор вместимостью 500 мл, работающий под давлением, загружают 50 г полипропиленгликолевого инициатора (молекулярная масса = 1000 г/моль) и 20 мг катализатора (100 ч/млн, в пересчете на количество подлежащего получению полиола) в атмосфере защитного газа (аргон) и нагревают при перемешивании до 105°C. Затем сразу добавляют пропиленоксид (около 5 г), пока давление не поднимется до 2,5 бар (абсолютное). Дальнейшее дозирование пропиленоксида производят лишь в том случае, если в реакторе наблюдается ускоренное падение давления. Это ускоренное падение давления указывает на то, что катализатор активирован. Затем медленно дозируют остаточное количество пропиленоксида (145 г) при постоянном давлении 2,5 бар (абсолютное). После использования всего количества пропиленоксида и 5 ч послереакционной выдержки при 105°C отгоняют летучие компоненты при 90°C (1 мбар) и затем охлаждают до комнатной температуры.

Полученные полиэфирполиолы

характеризуются путем определения ОН-чисел, содержания двойных связей, а также средних молекулярных масс и молекулярно-массовых распределений M_w/M_n (MALDI-TOF-MS).

Периоды индукции определяют по кривым время-превращение (расход пропиленоксида [г] против времени реакции [мин]) путем нахождения точки пересечения касательной, проведенной к кривой время-превращение в точке на самом крутом ее участке, с продолжением базисной линии кривой.

Сравнительный пример 2

Получение полиэфирполиола с катализатором А (100 ч/млн).

Период индукции, мин - 290

Полиэфирполиол: ОН-число, мг КОН/г: - 28,5

Содержание двойных связей, (ммоль/кг) - 6

M_n : - 3426

M_w/M_n : - 1,12

Пример 3

Получение полиэфирполиола с катализатором Б (100 ч/млн)

Период индукции, мин - 240

Полиэфирполиол: ОН-число, мг КОН/г: - 28,0

Содержание двойных связей, ммоль/кг: - 7

M_n : - 3426

M_w/M_n : - 1,03

Пример 4

Получение полиэфирполиола с катализатором В (100 ч/млн).

Период индукции, мин - 195

Полиэфирполиол: ОН-число, мг КОН/г - 29,3

Содержание двойных связей, ммоль/кг - 8

M_n - 3324

M_w/M_n - 1,06

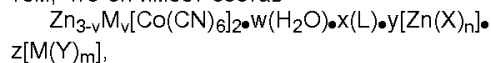
Аналогичные результаты достигаются также при использовании всех остальных катализаторов, подпадающих под вышеприведенную формулу.

Сравнение между примерами 3, 4 и сравнительным примером 2 ясно показывает, что использование цинк/металл-гексацианокобальтат(III)-катализаторов Б и В согласно настоящему изобретению при получении полиэфирполиолов приводит к заметному сокращению периода индукции в сравнении с катализом с использованием известного цинк-гексацианокобальтат(III)-катализатора А и что полиэфирполиолы, полученные с

катализатором согласно настоящему изобретению, имеют существенно более узкое молекулярно-массовое распределение в сравнении с соответствующими полиэфирполиолами, полученными с помощью известного катализатора.

Формула изобретения:

1. Катализатор на основе цинк/металл-гексацианокобальтата для получения полиэфирполиолов, отличающийся тем, что он имеет состав



где М - двухвалентный металл, выбранный из группы кадмий (II), ртуть(II), палладий (II), платина (II), ванадий (II), магний (II), кальций (II) и барий (II);

X и Y - галогенид, в частности хлор или бром;

L - органический комплексный лиганд, выбранный из группы спирты, кетоны или простые эфиры;

V - 0,01 ÷ 2,99;

W - 0,1 ÷ 10;

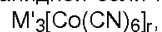
X - 0,01 ÷ 10;

Y - 0,001 ÷ 3,0;

z - 0,001 ÷ 3,0;

m и n - 2.

2. Способ получения катализатора по п.1 путем проведения взаимодействия водных растворов солей металлов в присутствии органического комплексного лиганда с последующим отделением полученного катализатора, отличающийся тем, что 1-90%-ный (мас.) водный раствор цинковой соли формулы $Zn(X)_n$ и соли металла формулы $M(Y)_m$ подвергают взаимодействию с 0,5-50%-ным (мас.) водным раствором цианидной соли кобальта (III) формулы



где r = 1 или 2;

M' - щелочной металл,

в присутствии органического комплексного лиганда L, причем соли $Zn(X)_n$, $M(Y)_m$ и цианидную соль кобальта (III) используют в таких количествах, что молярное соотношение цинка и металла М к кобальту составляет 2:1 ÷ 10:1, комплексный лиганд L используют в таких количествах, что молярное соотношение цинка и металла М к L составляет 1:100 ÷ 100:1 и молярное соотношение цинковой соли $Zn(X)_n$ и соли металла $M(Y)_m$ лежит в пределах 500:1 ÷ 1:500.